



Espacenet

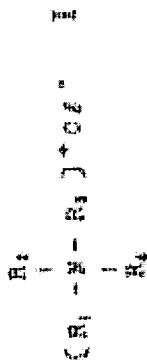
Bibliographic data: JP 55126552 (A)

GLASS FIBER SIZING AGENT

Publication date: 1980-09-30
Inventor(s): ITOU HARUYASU; NINOMIYA YUUHACHI +
Applicant(s): ASAHI FIBREGLASS CO +
Classification: - international: C03C25/10; (IPC1-7): C03C25/02
 - European:
Application number: JP19790032318 19790322
Priority number(s): JP19790032318 19790322
Also published as: ● JP 62042870 (B)
Cited documents: JP36023849 (A) JP47017116 (A) JP52144496 (A) [View all](#)

Abstract of JP 55126552 (A)

PURPOSE: To provide a glass fiber sizing agent contg. a quat. ammonium salt having a 10-18C straight chain hydrocarbon group, etc., causing little migration phenomenon, and having antistatic effect.
CONSTITUTION: The glass fiber sizing agent is composed of a quat. ammonium salt represented by formula I, a lubricant such as stearic acid and a film forming agent such as starch as essential components. The ammonium salt may be lauryltrimethylammonium chloride. The amt. of the lubricant in the sizing agent is adjusted to 0.05-0.5wt%, and the amt. of the film forming agent to 1-15wt%. About 0.05-0.6wt% of a coupling agent such as vinyltrichlorosilane may be added to the sizing agent. A glass fiber strand formed with this sizing agent undergoes little migration and shows sufficient and uniform antistatic action when drawn out and dried.; In addn., it generates no static electricity in cutting or other process.



(ここにRは炭素数C₁₀〜C₁₈の直鎖炭化水素基、
 R₁はメチル基、エチル基、ラウリル基又はステア
 アリル基、R₂、R₃はメチル基、エチル基又はベ
 ンジル基)

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭55—126552

⑬ Int. Cl.³
C 03 C 25/02

識別記号

庁内整理番号
6625—4G

⑭ 公開 昭和55年(1980)9月30日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑮ 硝子繊維サイジング剤

⑯ 発明者 二宮佑八

茨城県猿島郡総和町上辺見1504

⑰ 特 願 昭54—32318

⑰ 出 願 人 旭ファイバーグラス株式会社

⑱ 出 願 昭54(1979)3月22日

東京都千代田区丸の内二丁目一
番二号

⑲ 発 明 者 伊藤晴康

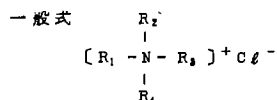
茨城県猿島郡総和町上辺見1504

⑳ 代 理 人 弁理士 元橋賢治 外1名

明 細 書

1. 発明の名称 硝子繊維サイジング剤

2. 特許請求の範囲



(ここに R₁は炭素数 C₁₀～C₁₈の直鎖炭化水素基、R₂はメチル基、エチル基、ラウリル基又はステアシル基、R₃、R₄はメチル基、エチル基又はベンジル基)で表わされる第4級アンモニウム塩を含む硝子繊維サイジング剤。

3. 発明の詳細な説明

本発明は硝子繊維を製造する際用いられるサイジング剤の組成に関するものであり、帯電防止効果を有し且ブマイグレーション現象の少ないサイジング剤を提供することを目的とする。

硝子繊維ストランドはブツシングから引出された多数の硝子単繊維にサイジング剤を附与し集束して高速で回巻するマンドレルに嵌挿されたチューブ(紙製或はプラスチック製)上に巻

取ることによつて製造される。チューブ上に巻取られたストランドはケーキと呼ばれ、假すれば加熱して乾燥後巻戻し、ロービング、チョツブドストランド、チョツブドストランドマット、然糸等の製造に使用される。

ロービングは又ブツシングから引出された硝子繊維の極めて多数に集束剤を附与して集束しこれを直接円筒状に巻取ることによつて製造することもでき、得られた大直径ロービングは其後乾燥して出荷される。

上記いづれの場合にも相当な厚みに巻取られたストランド、ロービングのような硝子繊維束は集束剤で湿つた状態(通常水分5～20%位)で得られ使用前に乾燥されるが、この湿“マイグレーション”を生ずる。このマイグレーションが大きいと、以下述べるようなトラブルの原因となる。

ケーキ、直巻ロービングのように相当の厚みに巻取られた硝子繊維束を乾燥すると水分はその表面から蒸発し、これに伴ない内部の水分が

(1)

(2)

次第に表面に移動する。水分が移動すると水分と共にサイジング剤を構成する固形成分も移動し、このため表面部に近い硝子繊維束ほど固形成分の含有量が大となる。この現象をマイグレーションと呼ぶが、マイグレーションを生ずると次のようなトラブルが発生する。

即ち、硝子繊維束に対するサイジング剤の附着量が不均一となり、品質ムラの原因となる。表面部に抽出した部分はサイジング剤の含有量が特に大となり時としては着色を生ずる。

ケーキの場合表面部を形成するストランドはほぼ連続しており、この連続したストランドを取除くことにより、この着色部分のストランドを原料とした製品への混入を防止することができる。しかしながら直撹ロービングは円筒状に形成され、この端縁部を構成するロービングは、ロービングの全長に亘って飛び飛びに散在するためこの着色部分だけ除去してロービングを使用することができず、ロービングを原料とした製品の品質低下を招来する。

(3)

(以下本アンモニウム塩という)を含むサイジング剤が極めて好適な結果を与えることを見出し本発明として提案したものである。

以下述べる実施例にも見る通り、本発明サイジング剤を使用して得られたロービング、ストランドはマイグレーションが少く充分且つ均一な帯電防止作用を有するほか本発明のサイジング剤を使用して得られた硝子繊維を不飽和ポリエステル樹脂の補強材として用いてFRPを製造すると透明性が良く、硬化速度がはやい耐水性の大きい、FRPが得られることを見出された。

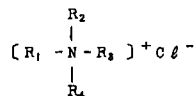
本アンモニウム塩が何故帯電防止作用を有するか、又本アンモニウム塩が不飽和ポリエステル樹脂と如何なる反応を行なうかは明らかでない。しかしながら本アンモニウム塩の存在下に不飽和ポリエステル樹脂の硬化を行なわせると、不飽和ポリエステル樹脂の硬化が促進され、強固な組合が得られると共に透明性の高いFRPが得られる。

このため本アンモニウム塩を含むサイジング

(5)

サイジング剤は通常、潤滑剤、フィルム形成剤を必須成分として含み、必要に応じてシランカップリング剤が加えられる。更にストランド、ロービングを乾燥後引出し、切断する場合の静電気発生によるトラブルを防止する目的でサイジング剤中に帯電防止剤が添加される。帯電防止剤としては塩化リチウム、塩化アンモニウム等が広く用いられるが、帯電防止剤を添加するとマイグレーションが著しく増大し、その含有量が不均一となるため、帯電防止効果を生ずる部分と生じない部分が生成することが判明した。

本発明者はマイグレーションの少なく均一な帯電防止作用を有するサイジング剤を得るため研究を重ねた結果一般式



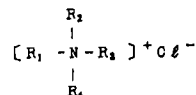
(ここにR₁は炭素数C₁₀～C₁₈の直鎖炭化水素基、R₂はメチル基、エチル基、ラウリル基、又はステアリル基、R₃、R₄はメチル基、エチル基、ベンジル基)で表わされる第4級アンモニウム塩

(4)

剤を附与した硝子繊維を不飽和ポリエステル樹脂の補強材として使用すると、樹脂の硬化は硝子繊維補強体と不飽和ポリエステル樹脂との界面において開始され、この部分で特に強固な結合が形成されるため、この界面に空隙が生じたり、この界面の隙間部分から水が侵入したりすることが防止され、耐水性が向上するものと思われる。

次に本発明を更に具体的に説明する。

本発明においては一般式



(ここにR₁は炭素数C₁₀～C₁₈の直鎖炭化水素基、R₂はメチル基、エチル基、ラウリル基又はステアリル基、R₃、R₄はメチル基、エチル基又はベンジル基)で表わされる第4級アンモニウム塩を使用する。

本アンモニウム塩においてR₁としては、例えばラウリル基、ステアリル基が好適に使用できる。本アンモニウム塩として好適に使用できる

(6)

ものとしては例えば、ラウリルトリメチルアンモニウムクロライド、ステアリルトリメチルアンモニウムクロライド、ジステアリルジメチルアンモニウムクロライド、アルキルベンジルジメチルアンモニウムクロライド等を挙げることができ、このうちラウリルトリメチルアンモニウムクロライド及びアルキルベンジルジメチルアンモニウムクロライドが特に好適な結果を与える。

本アンモニウム塩の添加量は液状サイジング剤に対し0.01～1重量%とするのが適当である。

本発明のサイジング剤としては本アンモニウム塩の他に必須成分として潤滑剤、フィルム形成剤を含むサイジング液を使用する。

潤滑剤としては例えば、ステアリン酸、カプリル酸、又はベラルゴン酸とテトラエチレンペンタミンとの縮合物、脂肪酸のエチレンオキサイド縮合物等を用いることができる。

又フィルム形成剤としては、澱粉、糖粉誘導

(7)

にはビニールトリクロロシラン、ビニールトリス-β-メトキシエトキシシラン、ビニールトリエトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン等である。その他シラン系カップリング剤としてγ-メタクリロキシプロピルトリエトキシシランのような不飽和シラン、3, 4-エポキシシクロヘキシルエチルトリエトキシシランのようなエポキシシラン等が挙げられる。

サイジング剤中の潤滑剤は0.05～0.5重量%、フィルム形成剤は1～15重量%、カップリング剤は0.05～0.6重量%程度とするのが適当である。

なお本発明潤滑剤上記成分の他に乳化安定剤等の副成分を含有するものを使用することができる。

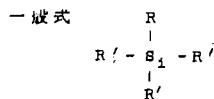
次に本発明サイジング剤の使用方法を硝子繊維ストランドの製造方法を例として説明する。

ブッシングから引出した太さ4～25μ程度の多数の硝子繊維に本発明サイジング剤を附与し、

(9)

特開昭55-126552(3)

体（例えばエチル澱粉、エーテル化澱粉）、ポリビニールアルコール、ゼラチン、ニカワ、水溶性のアセテート、ヒドキシエチルセルロース、アクリレート類、コロイド状動物性蛋白質、ポリオックス、リテンエポキシ樹脂、ポリ酢酸ビニル、カチオニツクウレタンのようなポリウレタンを用いることができる。これらは溶液又はエマルジョンの形で使用される。本発明に用いられるサイジング剤には上述の成分に加えて更にカップリング剤を含むものも使用することができる。カップリング剤としては例えば



で表わされる。シランカップリング剤を用いることができる。上式においてRは-CH=CH₂又は-CH₂-CH₂-CH₂-NH₂のようなアミノアルキル基であり、R'はCl又は-OCH₃、-OC₂H₅のような低級アルコキシ基である。そして3個のR'は同一であつても異なつていてもよい。具体的

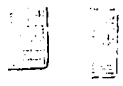
(8)

にすれば複数群に分割し、100～4000本程度束束してなる硝子繊維ストランドを巻取りケーキとする。このケーキを炉に送り110～150℃に約10時間程度加熱して乾燥し、次いで多数のケーキから並列的にストランドを引出し所定の長さで切断してチヨツブドストランドを得ることができる。なおサイジング剤の付与量は固形分として硝子繊維に対し0.1～2重量%程度とするのが適当である。

本発明の方法によつて得られた硝子繊維ストランドは引出し、又乾燥に際しマイグレーションを生ずることが少なく、充分且つ均一な帯電防止作用を有し、切断等の摩擦電気を発生することがない。

更に又本発明のサイジング剤を使用して得られたストランド製品（例えばチヨツブドストランド）を補強材として使用し、不飽和ポリエステル樹脂を含浸せしめて硬化せしめFRPを得るとき、硬化速度は大きく、透明性、耐水性の優れたFRPを得ることができる。

(10)



特開昭55-126552(4)

次に本発明の実施例を示す。

実施例 1

ブッシングから引出した太さ10μの硝子繊維に次の組成を有するサイジング剤を硝子繊維に対する固形分附着量が0.5重量%となるよう耐与し、200本を集束してストランドとなし、巻取つてケーキとした。

酢ビエマルジョン(固形分50%)	8.0 wt%
γ-メタクリロキシプロピルメトキシシラン	0.3
ラウリルトリメチルアンモニウムクロライド	0.3
水酢酸	0.2
水	残量

このものを加熱乾燥した場合マイグレーションは少なく、又一回且つ十分な荷重防止効果を有し取扱中帯電を生じなかつた。これに対しラウリルトリメチルアンモニウムクロライドの代りに塩化アンモニウムを使用した場合、マイグレーションが著しく、このため帯電を生ずる部分と生じない部分が生成した。

実施例 2

(11)

下記組成のサイジング剤を使用し、実施例1と同様の結果を得た。

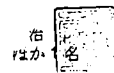
酢ビエマルジョン(固形分50%)	8.0 wt%
γ-メタクリロキシプロピルメトキシシラン	0.3
スチアリルトリメチルアンモニウムクロライド	0.3
水酢酸	0.2
水	残量

実施例 3

実施例1、2のストランド切断物を不飽和ポリエステル樹脂の補強材として用い透明性に優れ、耐水性の良好なFRPを得ることができた。

特許出願人 旭フアイバーガラス株式会社

代 理 人 元 橋 實 治



(12)

① 日本国特許庁 (JP)

① 特許出願公開

② 公開特許公報 (A)

昭55—126552

⑤ Int. Cl.³
C 03 C 25/02

識別記号

庁内整理番号
6625—4G

④ 公開 昭和55年(1980)9月30日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑥ 硝子繊維サイジング剤

⑦ 発明者 二宮佑八

茨城県猿島郡総和町上辺見1504

⑧ 特 願 昭54—32318

⑨ 出 願 人 旭フアイバーグラス株式会社

⑩ 出 願 昭54(1979)3月22日

東京都千代田区丸の内二丁目一
番二号

⑪ 発明者 伊藤晴康

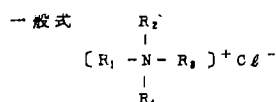
茨城県猿島郡総和町上辺見1504

⑫ 代理人 弁理士 元橋賢治 外1名

明 細 書

1. 発明の名称 硝子繊維サイジング剤

2. 特許請求の範囲



(ここに R₁は炭素数 C₁₀～C₁₈の直鎖炭化水素基、R₂はメチル基、エチル基、ラウリル基又はステアリル基、R₃、R₄はメチル基、エチル基又はベンジル基)で表わされる第4級アンモニウム塩を含む硝子繊維サイジング剤。

3. 発明の詳細な説明

本発明は硝子繊維を製造する際用いられるサイジング剤の組成に関するものであり、帯電防止効果を有し且ブマイグレーション現象の少ないサイジング剤を提供することを目的とする。

硝子繊維ストランドはブツシングから引出された多数の硝子単繊維にサイジング剤を付与し、集束して高速で回巻するマンドレルに嵌挿されたチューブ(紙製或はプラスチック製)上に巻

取ることによつて製造される。チューブ上に巻取られたストランドはケーキと呼ばれ、製すれば加熱して乾燥後巻戻し、ロービング、チョツブドストランド、チョツブドストランドマツト、燃糸等の製造に使用される。

ロービングは又ブツシングから引出された硝子繊維の極めて多数に集束剤を付与して集束し、これを直接円筒状に巻取ることによつて製造することもでき、得られた大直径ロービングは其後乾燥して出荷される。

上記いづれの場合にも相当な厚みに巻取られたストランド、ロービングのような硝子繊維束は集束剤で湿つた状態(通常水分5～20%位)で得られ使用前に乾燥されるが、この湿「マイグレーション」を生ずる。このマイグレーションが大きいと、以下述べるようなトラブルの原因となる。

ケーキ、直接ロービングのように相当の厚みに巻取られた硝子繊維束を乾燥すると水分はその表面から蒸発し、これに伴ない内部の水分が

(1)

(2)

次第に表面に移動する。水分が移動すると水分と共にサイジング剤を構成する固形成分も移動し、このため表面部に近い硝子繊維束ほど固形成分の含有量が大となる。この現象をマイグレーションと呼ぶが、マイグレーションを生ずると次のようなトラブルが発生する。

即ち、硝子繊維束に対するサイジング剤の附着量が不均一となり、品質ムラの原因となる。表面部に露出した部分はサイジング剤の含有量が特に大となり時としては着色を生ずる。

ケーキの端合表面部を形成するストランドはほぼ連続しており、この連続したストランドを除去することにより、この着色部分のストランドを原料とした製品への混入を防止することができる。しかしながら直港ロービングは円筒状に形成され、この端合部を構成するロービングは、ロービングの全長に亘つて飛び飛びに散在するためこの着色部分だけ除去してロービングを使用することができず、ロービングを原料とした製品の品質低下を招来する。

(3)

(以下本アンモニウム塩という)を含むサイジング剤が極めて好適な結果を与えることを見出し本発明として提案したものである。

以下述べる実施例にも見る通り、本発明サイジング剤を使用して得られたロービング、ストランドはマイグレーションが少く充分且つ均一な帯電防止作用を有するほか本発明のサイジング剤を使用して得られた硝子繊維を不飽和ポリエステル樹脂の補強材として用いてFRPを製造すると透明性が良く、硬化速度がはやい耐水性の大きい、FRPが得られることを見出された。

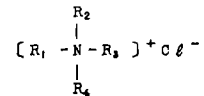
本アンモニウム塩が何故帯電防止作用を有するか、又本アンモニウム塩が不飽和ポリエステル樹脂と如何なる反応を行なうかは明らかでない。しかしながら本アンモニウム塩の存在下に不飽和ポリエステル樹脂の硬化を行なわせると、不飽和ポリエステル樹脂の硬化が促進され、強固な結合が得られると共に透明性の高いFRPが得られる。

このため本アンモニウム塩を含むサイジング

(5)

サイジング剤は通常、潤滑剤、フィルム形成剤を必須成分として含み、必要に応じてシランカップリング剤が加えられる。更にストランド、ロービングを乾燥法引出し、切断する場合の帯電発生によるトラブルを防止する目的でサイジング剤中に帯電防止剤が添加される。帯電防止剤としては塩化リチウム、塩化アンモニウム等が広く用いられるが、帯電防止剤を添加するとマイグレーションが著しく増大し、その含有量が不均一となるため、帯電防止効果を生ずる部分と生じない部分が生成することが判明した。

本発明者はマイグレーションの少なく均一な帯電防止作用を有するサイジング剤を得るため研究を重ねた結果一般式



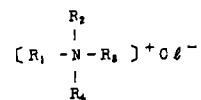
(ここに R_1 は炭素数 $C_{10} \sim C_{18}$ の直鎖炭化水素基、 R_2 はメチル基、エチル基、ラウリル基、又はステアリル基、 R_3 、 R_4 はメチル基、エチル基、ベンジル基)で表わされる第4級アンモニウム塩

(4)

剤を附与した硝子繊維を不飽和ポリエステル樹脂の補強材として使用すると、樹脂の硬化は硝子繊維補強体と不飽和ポリエステル樹脂との界面において開始され、この部分で特に強固な結合が形成されるため、この界面に空隙が生じたり、この界面の隙間部分から水が侵入したりすることが防止され、耐水性が向上するものと思われる。

次に本発明を更に具体的に説明する。

本発明においては一般式



(ここに R_1 は炭素数 $C_{10} \sim C_{18}$ の直鎖炭化水素基、 R_2 はメチル基、エチル基、ラウリル基又はステアリル基、 R_3 、 R_4 はメチル基、エチル基又はベンジル基)で表わされる第4級アンモニウム塩を使用する。

本アンモニウム塩において R_1 としては、例えばラウリル基、ステアリル基が好適に使用できる。本アンモニウム塩として好適に使用できる

(6)

ものとしては例えば、ラウリルトリメチルアンモニウムクロライド、ステアリルトリメチルアンモニウムクロライド、ジステアリルジメチルアンモニウムクロライド、アルキルベンジルジメチルアンモニウムクロライド等を挙げることであり、このうちラウリルトリメチルアンモニウムクロライド及びアルキルベンジルジメチルアンモニウムクロライドが特に好適な結果を与える。

本アンモニウム塩の添加量は液状サイジング剤に対し0.01～1重量％とするのが適当である。

本発明のサイジング剤としては本アンモニウム塩の他に必須成分として潤滑剤、フィルム形成剤を含むサイジング液を使用する。

潤滑剤としては例えば、ステアリン酸、カプリル酸、又はベラルゴン酸とテトラエチレンペンタミンとの縮合物、脂肪酸のエチレンオキサイド縮合物等を用いることができる。

又フィルム形成剤としては、澱粉、澱粉誘導

(7)

にはビニールトリクロロシラン、ビニールトリス-β-メトキシエトキシシラン、ビニールトリエトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン等である。その他シラン系カップリング剤としてγ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシランのような不飽和シラン、3, 4-エポキシシクロヘキシルエチルトリメトキシシランのようなエポキシシラン等が挙げられる。

サイジング剤中の潤滑剤は0.05～0.5重量％、フィルム形成剤は1～15重量％、カップリング剤は0.05～0.6重量％程度とするのが適当である。

なお本発明潤滑剤上記成分の他に乳化安定剤等の副成分を含有するものを使用することができる。

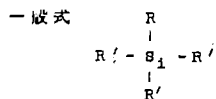
次に本発明サイジング剤の使用方法を銅子繊維ストランドの製造方法を例として説明する。

ブッシングから引出した太さ4～25μ程度の多数の銅子繊維に本発明サイジング剤を附与し、

(9)

特開昭55-126552(3)

体(例えばエチル澱粉、エーテル化澱粉)、ポリビニールアルコール、ゼラチン、ニカワ、水溶性のアセテート、ヒドキシエチルセルロース、アクリレート類、コロイド状動物性蛋白質、ポリオックス、リテンエポキシ樹脂、ポリ酢酸ビニル、カチオニクウレタンのようなポリウレタンを用いることができる。これらは溶液又はエマルジョンの形で使用される。本発明に用いられるサイジング剤には上述の成分に加えて更にカップリング剤を含むものも使用することができる。カップリング剤としては例えば



で置換される。シランカップリング剤を用いることができる。上式においてRは-CH=CH₂又は-CH₂-CH₂-CH₂-NH₂のようなアミノアルキル基であり、R'はCl又は-OCH₃、-OC₂H₅のような低級アルコキシ基である。そして3個のR'は同一であつても異なつていてもよい。具体的

(8)

硬すれば複数層に分割し、100～4000本程度束束してなる銅子繊維ストランドを巻取りケーキとする。このケーキを炉に送り110～150℃に約10時間程度加熱して乾燥し、次いで多数のケーキから並列的にストランドを引出し所定の長さで切断してチョップドストランドを得ることができる。なおサイジング剤の付与量は固形分として銅子繊維に対し0.1～2重量％程度とするのが適当である。

本発明の方法によつて得られた銅子繊維ストランドは引出し、又乾燥に際しマイグレーションを生ずることが少なく、充分且つ均一な帯電防止作用を有し、切断等の摩擦電気を発生することがない。

更に又本発明のサイジング剤を使用して得られたストランド製品(例えばチョップドストランド)を補強材として使用し、不飽和ポリエステル樹脂を含浸せしめて硬化せしめFRPを得るとき、硬化速度は大きく、透明性、耐水性の優れたFRPを得ることができる。

(10)



次に本発明の実施例を示す。

実施例 1

ブッシングから引出した太さ 10 μ の硝子繊維に次の組成を有するサイジング剤を硝子繊維に対する固形分附着量が 0.5 重量%となるよう付与し、200 本を集束してストランドとなし、巻取つてケーキとした。

酢ビエマルジョン (固形分 50%)	8.0 wt%
γ-メタクリロキシプロピルメトキシシラン	0.3
ラウリルトリメチルアンモニウムクロライド	0.3
水	0.2
水	残量

このものを加熱乾燥した場合マイグレーションは少なく、又尚一且つ十分な帯電防止効果を有し取扱中帯電を生じなかつた。これに対しラウリルトリメチルアンモニウムクロライドの代りに塩化アンモニウムを使用した場合、マイグレーションが著しく、このため帯電を生ずる部分と生じない部分が生成した。

実施例 2

(11)



特開昭 55-126552(4)

下記組成のサイジング剤を使用し、実施例 1 と同様の結果を得た。

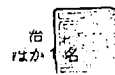
酢ビエマルジョン (固形分 50%)	8.0 wt%
γ-メタクリロキシプロピルメトキシシラン	0.3
スラアリルトリメチルアンモニウムクロライド	0.3
水	0.2
水	残量

実施例 3

実施例 1, 2 のストランド切断物を不飽和ポリエステル樹脂の補強材として用い透明性に優れ、耐水性の良好な FRP を得ることができた。

特許出願人 旭フアイバークラス株式会社

代理人 元 橋 貴 治



(12)